

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-320254  
(P2003-320254A)

(43)公開日 平成15年11月11日(2003.11.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	M 4 G 0 6 9
	23/656	C 0 1 B 3/32	A 4 G 1 4 0
C 0 1 B 3/32			5 H 0 2 7
	3/40	3/40	
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	J
			G
		8/06	

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-129816(P2002-129816)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(22)出願日 平成14年5月1日(2002.5.1)

(72)発明者 上田 厚

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行  
政法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 山田 裕介

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行  
政法人産業技術総合研究所関西センター内

(72)発明者 小林 哲彦

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行  
政法人産業技術総合研究所関西センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性ガスシフト反応及びメタノール水蒸気改質反応用触媒

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、従来よりも低温度において触媒活性が高い一酸化炭素と水との反応(水性ガスシフト反応)及びメタノールと水との反応(メタノール水蒸気改質反応)用触媒および水素製造方法、及び一酸化炭素除去方法、及びこれらの装置を提供するものである。

【解決手段】 パラジウムおよび金属酸化物を含む触媒を用いて、一酸化炭素と水存在下で水性ガスシフト反応により水素を製造する方法、その装置および/または一酸化炭素を除去する方法、その装置。パラジウムおよび金属酸化物を含む触媒を用いて、メタノールと水存在下で改質反応により水素を製造する方法、その装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) パラジウム、及び(2) マンガン及び鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を必須とし、任意成分としてコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む水素製造用触媒。

【請求項2】 (1) パラジウム、及び(2) マンガンの酸化物を必須とし、任意成分として鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む、水性ガスシフト反応を行うための請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 (1) パラジウム、及び(2) 鉄の酸化物を必須とし、任意成分としてマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む、メタノール水蒸気改質反応を行うための請求項1に記載の触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の触媒を担体に担持してなる水素製造用触媒担持物。

【請求項5】 担体が、アルミナ、シリカ、アルミニナシリカ、コーチェライト、ジルコニア、酸化セリウム、ゼオライトおよび酸化チタンからなる群から選ばれる金属酸化物系担体、ステンレススチール、鉄、銅およびアルミニウムからなる群から選ばれる金属系担体の少なくとも1種である請求項4に記載の触媒担持物。

【請求項6】 請求項1若しくは2に記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物の存在下で、一酸化炭素と水蒸気とを含むガスを反応させることにより一酸化炭素を除去する方法。

【請求項7】 (1) 請求項1若しくは2に記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 該触媒反応部に一酸化炭素と水蒸気とを含むガスを供給する一酸化炭素含有ガス供給部を含む、一酸化炭素除去装置。

【請求項8】 請求項1～3のいずれかに記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物の存在下で、水素源ガス及び水蒸気を含むガスを反応させることにより水素を製造する方法。

【請求項9】 (1) 請求項1～3のいずれかに記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 該触媒反応部に水素源ガス及び水蒸気を含むガスを供給する水素源ガス供給部を含む、水素製造装置。

【請求項10】 (1) 請求項1～3のいずれかに記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 燃料電池を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池に供給する機構を備えた燃料電池システム。

【請求項11】 (1) 燃料電池、(2) 請求項1若しくは2に記載の触媒又は請求項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(3) 該燃料電池から該触媒反応部に一酸化炭素含有ガスを供給する一酸化炭素含有ガス供給部を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池に供給する機構を備えた燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性ガスシフト反応用触媒、メタノール水蒸気改質反応用触媒、水素を製造する方法、一酸化炭素を除去する方法、およびこれらの装置に関する。

## 【0002】

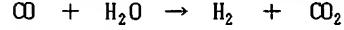
【従来の技術】水素の製造は、工業的利用、燃料としての利用等において極めて重要なプロセスである。工業的利用には、アンモニア製造プロセス、原油精製プロセス、メタノール製造プロセス等が挙げられる。燃料としての利用は、水素の燃焼による各種熱源および内燃機関（水素エンジン）、燃料電池による発電（大規模電源、分散型電源、燃料電池自動車等）が挙げられる。

【0003】現在、水素の工業的製造法としては、天然ガス、石油、石炭等の化石燃料（炭化水素）と水蒸気との反応（水蒸気改質反応）により製造している。これら水蒸気改質反応により製造されるガスは改質ガスと呼ばれる。これら改質ガス中には、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気、および未反応の炭化水素が含まれる。

【0004】一酸化炭素と水蒸気を含むガスを水性ガスと呼ぶ。各種改質ガスに含まれる一酸化炭素を水蒸気と反応（水性ガスシフト反応）させて更に水素を製造することは、用途に乏しい一酸化炭素から高い価値がある水素に変化できるので、工業的に極めて重要な化学プロセスである。

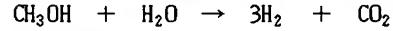
【0005】天然ガス、石油、石炭 + 水蒸気 → [改質反応] → 改質ガス → [シフト反応] → 水素。

【0006】一酸化炭素と水（水蒸気）の反応（水性ガスシフト反応）は、工業的水素製造プラントにおいて極めて重要な化学プロセス反応であり、下記の反応式



で示される。

【0007】メタノールと水（水蒸気）との反応（メタノール水蒸気改質反応）は、下記の反応式



で示される。

【0008】この反応により、液体であるメタノールから水素を製造できる点が工業的および燃料供給の点から極めて重要な反応である。これは、水素が気体であるため輸送、貯蔵が困難であるのに対して、メタノールは液体であり、比較的輸送、貯蔵が容易であるためである。

【0009】また、メタノールからの工業的水素製造法では、他の製造法と比較して、より高純度の水素を製造できる。そのため、直接、高純度水素を高圧ボンベ等で運搬することなく、メタノールで輸送、貯蔵し、必要とする場所で水蒸気改質反応により水素に変換し高純度水素を供給することができる。

【0010】メタノールからの燃料用水素の製造は次の利点がある。ガソリンエンジン自動車、ディーゼルエンジン自動車は、それぞれガソリン、軽油を燃料として走行している。水素はガソリンや軽油といった石油由来の燃料よりも、クリーン（窒素酸化物や粒状物質により大気を汚すことがない）かつグリーン（二酸化炭素や亜酸化窒素等の地球温暖化原因物質を排出しない）である点から、次世代の燃料とされている。

【0011】しかしながら、現状では、水素燃焼エンジン自動車、水素燃料電池自動車を普及させることは、極めて困難である。この理由は、気体である水素を自動車に搭載することが極めて困難だからである。

【0012】一方、メタノールは、他の液体燃料（ガソリン、軽油等）と比較して上記の改質反応により容易に水素を製造でき、メタノール燃料タンク、メタノール改質装置が自動車に搭載できる可能性が高い。

【0013】上述のように、水性ガスシフト反応、メタノール改質反応は、極めて重要な反応であり、この反応を高効率に行うためには、比較的低温で反応を進行させる新規な触媒が希求されている。

【0014】比較的低温度が求められている理由は、以下の点にある。

【0015】1. 水素の供給は、瞬時に供給され、瞬時に停止される方がより好ましい。

【0016】例として、自動車への搭載を想定した燃料電池への水素供給装置を挙げる。現在のガソリンエンジン自動車、ディーゼルエンジン自動車と同等の利便性を求めた場合には、少なくとも10秒程度でのエンジン始動、エンジン停止を実現しないといけない。天然ガス、ガソリン、軽油等の炭化水素を燃料とする燃料電池自動車、メタノール改質型燃料電池自動車の場合、シフト反応、改質反応は瞬時に起動し、瞬時に停止できた方が極めて好ましい。

【0017】シフト反応やメタノール改質反応が低温（例えば室温付近から150度程度）で進行できれば、例えば、電熱加熱（電熱線による電気加熱）、燃料燃焼による加熱により、瞬時に必要な反応温度に到達可能であり、瞬時なシフト反応、改質反応の始動が可能となり、上述の燃料電池自動車においてもガソリン自動車並の瞬時の始動、停止が実現できる。

【0018】2. 水素を必要とする装置が室温等の低温で使われる場合がある。

【0019】例として、携帯型パソコン、携帯電話用電源への応用を挙げる。現在の携帯型パソコン、携帯電話

等は、非常に高速な性能向上を実現し、その利便性が極めて向上している。これは、各種電子デバイス（CPUプロセッサ、ハードディスクユニット等）の進化により実現している。これは消費電力量およびこれにともなう発热量の増大をもたらす。

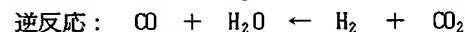
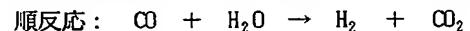
【0020】これに対して各種電池の技術的発展は、電子デバイスの発展と比較して、相対的に遅れていると云わざるを得ない。例えば、最新の携帯型パソコン、携帯電話等では、処理速度や通信速度の飛躍的な向上は実現しているが、特に可動時間の短縮が起こっており、総合的利便性は低下している場合が見受けられる。

【0021】これら移動体電源の根元的問題を解決する手段の一つとして、固体高分子形燃料電池の利用が注目されている。固体高分子形燃料電池は、例えばメタノールを燃料として、メタノールを直接利用するか、上述のメタノール改質反応、水性ガスシフト反応を用いて水素に変換し、燃料電池により電力に変換する装置である。これらの電力発生装置（電池）は、室温から80度程度の温度で作動することが極めて重要である。

【0022】上述のメタノール改質反応、水性ガスシフト反応が80度程度、望ましくは室温で十分な反応速度が得られれば、これら携帯型電子機器への応用が大いに期待できる。

【0023】3. 水素の製造効率を高めたい。

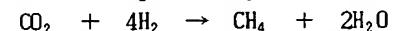
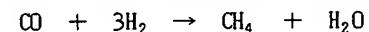
【0024】一つ目の例として、化学平衡の問題点を挙げる。水性ガスシフト反応は、下記の反応式



で示される、順方向の反応と逆方向の反応（逆水性ガスシフト反応）との平衡関係が存在する。

【0025】この平衡は、低温度ほど順反応に有利である（低温度ほど平衡状態では水素濃度が高い）。即ち、シフト反応は低温度で行うほど水素濃度が高く、水素の製造効率が高く、低温度でも反応速度が高い新規な触媒が希求される。

【0026】二つ目の例として高温での化学反応の問題点を挙げる。一般に化学反応は高温ほど反応速度が速くなるため、水素の製造速度を高める目的で、上述の水性ガスシフト反応を比較的高温度（250から350°C程度）で行う場合がある。高温度では、目的とする反応（この場合、水性ガスシフト反応）以外の反応（副反応）も促進され、結果として、高温度で行うことにより水素の製造効率が低下する場合がある。水性ガスシフト反応の場合、高温度では下記の反応式



で示される、メタン化反応が進行する場合がある。

【0027】これらメタン化反応は、目的とする生成物である水素を消費し、水素の製造効率を低下させる点で非常に問題となる。即ち、低温度でもシフト反応を必要

とする反応速度で実現できれば、メタン化反応による生成水素の消費を回避でき、かつ高温度反応を行うための熱源が不要となり、水素製造の効率を極めて高くすることが可能となる。

【0028】上述の理由により、低温度での水性ガスシフト反応、メタノール改質反応を低温度で実現する新規の触媒は極めて希求されている。

【0029】上述の水性ガスシフト反応、メタノール改質反応に触媒活性を示す触媒として下記の触媒が従来技術として報告されている。

1. 銅を担持した酸化クロム触媒
2. 銅を担持した酸化鉄触媒
3. 銅を担持した酸化亜鉛触媒
4. 白金を担持した酸化セリウム触媒
5. パラジウムを担持した酸化セリウム触媒
6. 金を担持した酸化マンガン触媒
7. 金を担持した酸化チタン触媒
8. パラジウムを担持した酸化マンガン触媒が報告されている。

#### 【0030】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、上記した如き従来技術の問題点を鑑みて、一酸化炭素、メタノール等の水素源ガスと水蒸気又は水との反応させることにより、一酸化炭素のレベルを下げ、且つ、水素を多く得るための触媒、及びその方法を提供することである。

#### 【0031】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の如き従来技術の問題点を解決するために、鋭意研究を重ねてきた。その結果、パラジウムとマンガンの酸化物を必須成分とし、これに群A（鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム）の少なくとも1種の金属の酸化物を添加した触媒、およびパラジウムと鉄の酸化物を必須とし、これに群B（マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム、セリウム）の少なくとも1種の金属の酸化物を添加した触媒を、一酸化炭素と水との反応（水性ガスシフト反応）およびメタノールと水との反応（メタノール水蒸気改質反応）用触媒として用いる場合には、比較的低温度で水素を製造でき、また一酸化炭素の除去方法としても用いることができるを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0032】即ち、本発明は以下の項1～項11に関する。

【0033】1. (1) パラジウム、及び(2) マンガン及び鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を必須とし、任意成分としてコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む水素製造用触媒。

【0034】2. (1) パラジウム、及び(2) マンガンの酸化物を必須とし、任意成分として鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む、水性ガスシフト反応を行うための上記項1に記載の触媒。

【0035】3. (1) パラジウム、及び(2) 鉄の酸化物を必須とし、任意成分としてマンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含む、メタノール水蒸気改質反応を行うための上記項1に記載の触媒。

【0036】4. 上記項1～3のいずれかに記載の触媒を担体に担持してなる水素製造用触媒担持物。

【0037】5. 担体が、アルミナ、シリカ、アルミニナシリカ、コーデライト、ジルコニア、酸化セリウム、ゼオライトおよび酸化チタンからなる群から選ばれる金属酸化物系担体、ステンレススチール、鉄、銅およびアルミニウムからなる群から選ばれる金属系担体の少なくとも1種である上記項4に記載の触媒担持物。

【0038】6. 上記項1若しくは2に記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物の存在下で、一酸化炭素と水蒸気とを含むガスを反応させることにより一酸化炭素を除去する方法。

【0039】7. (1) 上記項1若しくは2に記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 該触媒反応部に一酸化炭素と水蒸気とを含むガスを供給する一酸化炭素含有ガス供給部を含む、一酸化炭素除去装置。

【0040】8. 上記項1～3のいずれかに記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物の存在下で、水素源ガス及び水蒸気を含むガスを反応させることにより水素を製造する方法。

【0041】9. (1) 上記項1～3のいずれかに記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 該触媒反応部に水素源ガス及び水蒸気を含むガスを供給する水素源ガス供給部を含む、水素製造装置。

【0042】10. (1) 上記項1～3のいずれかに記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(2) 燃料電池を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池に供給する機構を備えた燃料電池システム。

【0043】11. (1) 燃料電池、(2) 上記項1若しくは2に記載の触媒又は上記項4若しくは5に記載の触媒担持物を含む触媒反応部、及び(3) 該燃料電池から該触媒反応部に一酸化炭素含有ガスを供給する一酸化炭素含有ガス供給部を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池に供給する機構を備えた燃料電池システム。

## 【0044】

【発明の実施の形態】本発明において、メタノール水蒸気改質反応及び／又は水性ガスシフト反応を行うための触媒は、(a) パラジウム、及び(b) マンガン及び鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物を必須とし、任意成分としてコバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ジルコニアウム及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含むものである。

【0045】該触媒を用いて、メタノール水蒸気改質反応及び水性ガスシフト反応のどちらも効率良く行うことができるが、水性ガスシフト反応を行う際には少なくともパラジウム及びマンガンの酸化物を含む触媒、メタノール水蒸気改質反応を行う際には少なくともパラジウム及び鉄の酸化物を含む触媒を用いるのがより好ましい。

## 【0046】(1) 金属の酸化物にパラジウムを担持した触媒の製造方法

本発明では、金属の酸化物（以下、「金属酸化物」という。）としては、特に、マンガンを必須とした複酸化物、鉄を必須とした複酸化物、スピネル型結晶構造を有する $AB_2O_4$ （Aは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg等、Bは、Mn、Fe、Co、Ti等が例示され、AとBは同一ではない）で表される複酸化物、ペロブスカイト型結晶構造を有する $CD_3O_3$ （CはLa、Sr、Ce等、DはMn、Fe等）で表される複酸化物などが好ましい。

【0047】金属酸化物を得るための金属酸化物原料としては特に限定されず、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、La、Sr、Ce等の各種金属の硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物等の各種の塩（以下、「金属の塩」という。）を使用することができる。

【0048】まず、目的とする触媒に応じて必要とする金属の塩を水に溶解し、水溶液Aを得る。水溶液Aの濃度は、金属の塩の種類等に応じて適宜選択することができ、0.01～1モル/L程度、好ましくは0.05～0.3モル/L程度が例示できる。

【0049】次に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の種々の水酸化物、及び炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸塩からなる少なくとも1種を水に溶解して水溶液Bを得る。水溶液Bの濃度も特に限定されず、0.01～1モル/L程度、好ましくは0.05～0.3モル/L程度が例示できる。

【0050】そして、水溶液A及び水溶液Bを混合し、生じる沈殿物を水洗、汎過、乾燥、焼成を行うことにより、本発明の触媒を得ることができる。水溶液A及び水溶液Bを混合する割合は限定されないが、水溶液Aの1容量に対して、水溶液Bを0.3～3容量程度、好ましくは0.5～1.5容量程度使用するのが好ましい。沈殿物が効率良く生じ、且つ製造工程における金属の塩のロスを抑えることができるからである。

【0051】水洗、汎過、乾燥及び焼成の条件は特に限定されず、適宜選択することができる。例えば、乾燥は30～200°C程度、好ましくは50～150°C程度で1～15時間程度、好ましくは2～10時間程度が例示できる。焼成温度も公知の焼成条件の範囲から適宜選択すればよく、通常200～600°C程度、好ましくは250～550°C程度、より好ましくは250～400°C程度で0.5～12時間程度、好ましくは1～8時間程度が例示できる。

【0052】また、金属酸化物原料であるこれらの金属の塩を、例えば200～600°C程度で空気中で加熱することにより製造することもできる。

【0053】得られた金属酸化物を、例えば、必要に応じてバインダー剤等を混合し、成形し、乾燥し、焼成することによって、ハニカム、ビーズ、ペレット、板状、リング状等の各種形状に成形することができる。

【0054】バインダー剤としては公知のバインダー剤を使用することができ、例えば、シリカゾル、アルミナゾル、ポリエチレンゴリコール等が例示される。

【0055】成形の方法としては、目的とする触媒の形状等に応じて適宜選択することができる、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、型に流し込むなどにより成形することができる。

【0056】乾燥の条件も限定されないが、30～200°C程度、好ましくは50～150°C程度で1～15時間程度、好ましくは2～10時間程度が例示できる。焼成温度も公知の焼成条件の範囲から適宜選択すればよく、通常200～600°C程度、好ましくは250～550°C程度、より好ましくは250～400°C程度、時間は0.5～12時間程度、好ましくは1～8時間程度が例示できる。

【0057】また、本発明では、触媒は、金属酸化物上にパラジウムを担持したパラジウム固定化金属酸化物であることが特に好ましい。この様にパラジウムを金属酸化物上に固定化した触媒は、パラジウムと金属酸化物との接触面積が多くなり、優れた触媒活性を發揮することが出来る。

【0058】金属酸化物上にパラジウムを固定化する場合、パラジウムを粒径10nm程度以下、好ましくは2～5nm程度の微粒子状にするのが良い。またこの場合、金属酸化物の形状は特に限定的ではなく、粉末状の他、上記したように予め成形した状態で用いることができ、更に、各種の支持体、担体等に固定化した状態で用いることも出来る。

【0059】金属酸化物上にパラジウムを固定化する方法は公知であり、例えば、1) 含浸法、2) 共沈法、3) 各種還元剤を用いたパラジウム種の還元付着・析出、4) 光照射によるパラジウム種の還元付着・析出、5) pH制御中和による析出沈殿法、6) 有機パラジウム錯体吸着法、7) 気相での有機パラジウム錯体の吸着法、8) 気相での物理的蒸気析出(PVD)法、9) 真空蒸着法、10) イオン注入法、11) パラジウム微粒子との混合等の方法に

より行うことが出来る。

【0060】本発明触媒の製造方法において使用できるパラジウム化合物としては、パラジウムの水溶性化合物、有機溶媒に可溶性の化合物、昇華性の化合物、更には塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、各種無機および有機パラジウム錯体化合物も例示できる。

【0061】パラジウムの水溶性化合物としては、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、 $H_2PdCl_4$ 、 $K_2PdCl_4$ 、 $K_2PdBr_4$ 、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(NO_2)_2(NH_3)_2$ 、 $Pd(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $PdCl_2(C_2H_8N_2)$ 等、有機溶媒に可溶性の化合物としては、酢酸パラジウム、パラジウム(II)アセチルアセトナート、塩化パラジウム、 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 、 $Pd(NH_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(NO_2)_2(NH_3)_2$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 等、昇華性の化合物としてパラジウム(II)アセチルアセトナート等が例示できる。

【0062】本発明の触媒では、パラジウムの含有量は、金属酸化物とパラジウムの合計量に対して、0.1～30重量%程度、好ましくは0.1～10重量%程度、より好ましくは0.1～3重量%程度にすればよい。

#### 【0063】(2) 担体に担持した触媒の触媒担持物の製造方法

本発明では、各種の形状の金属酸化物系担体又は金属系担体に、上記パラジウム及び金属酸化物からなる触媒を担持させることにより、実用性を向上させることができる。

【0064】金属酸化物系担体としては、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、コーチェライト、ジルコニア、セリア、ゼオライト、酸化チタン等が例示でき、金属系担体としては、ステンレススチール、鉄、銅、アルミニウム等が例示できる。触媒として使用する金属酸化物と担体として使用する金属酸化物とは、同じであっても異なっていても良い。

【0065】担体の形状は特に限定されず、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状等、現在触媒担体として一般に使用されている全ての形状が使用可能である。

【0066】担体に触媒を担持させ方法としては、例えば、ウォッシュコート法、吹き付け法、混練法、バインダー剤混合法等の公知の方法を使用することができ、その中でもウォッシュコート法及び／又は混練法が好ましい。

【0067】製造条件についても限定されず、用いる方法、目的とする触媒の種類等に応じて適宜選択することができる。以下に、好ましい方法の1つであるウォッシュコート法について例示する。

【0068】まず、ボールミル装置に触媒を加えて1～5時間程度時間粉碎し、必要に応じてバインダー剤（例えば、シリカゾル等を触媒の重量の3～20重量%程度）と水（例えば、触媒の重量の3～30重量%程度）を添加して、

更に1～5時間程度混練する。得られた懸濁液に担体（例えば、コーチェライト製ハニカム等）を1～20分程度浸した後、担体を取り出して、スプレーガンを用いて圧縮空気を吹き付けることにより余分な懸濁液を取り除く。50～150°C程度で2～10時間程度乾燥した後、例えば空気中で250～400°C程度で1～8時間程度焼成することにより、担体に触媒を担持させることができる。

【0069】(3) 水素の製造又は一酸化炭素の除去  
本発明において一酸化炭素を供給するガス（「水素源ガス」ともいう）としては、石油、石炭、天然ガス由来の炭化水素の改質等により生じたものが例示できるが、これに限られるものではない。

【0070】本発明触媒を用いて水性ガスシフト反応による一酸化炭素の除去及び水素製造を行うには、一酸化炭素濃度、パラジウムの含有量、ガス中の共存成分等の条件にもよるが、本発明触媒と一酸化炭素とを、水蒸気の存在下に室温（25°C程度）～400°C程度、好ましくは80～200°C程度の温度で接触させればよい。

【0071】水蒸気濃度は特に限定されず、一酸化炭素を完全に水素へ変換するための必要量（一酸化炭素と同一モル濃度）以上存在すればよく、例えば、一酸化炭素の1～5倍程度、好ましくは2～3倍程度のモル濃度が存在すればよい。また、他のガス成分として、例えば水素、二酸化炭素、窒素等のガスが存在してもよい。

【0072】本発明の触媒に接触させる際の一酸化炭素の濃度は特に限定されないが、例えば、水素製造の目的には1～30容量%程度、一酸化炭素除去の目的では、10ppm～10容量%程度、好ましくは10ppm～1容量%程度、より好ましくは10ppm～1000ppm程度が例示できる。

【0073】この反応において、一酸化炭素を含むガスの流速は、一酸化炭素の濃度等に応じて適宜選択することができ、例えば、触媒1gあたり50mL～10L/分程度、好ましくは50mL～1L/分程度が挙げられる。

【0074】一酸化炭素等のガスを触媒存在下で反応させる際に、必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスをキャリアガスとして使用することもできる。また、キャリアガス中に少量の酸素（例えば、一酸化炭素に対して10容量%程度以下）、又は少量の空気（例えば、一酸化炭素に対して50容量%程度以下）が共存していてもよい。

【0075】更に、本発明の触媒を用いて水性ガスシフト反応を行う際の圧力は、特に限定されず、例えば、常圧から50気圧程度といった高圧条件下にまで用いることができる。

【0076】特に、例えば、一酸化炭素約0.5容量%、水素約2.7容量%、二酸化炭素約0.3容量%、水蒸気約1～1.5容量%を含むガスに場合は約80～120°Cで、一酸化炭素約1容量%、水素約5容量%、二酸化炭素約0.5容量%、水蒸気約2～3容量%程度含むガスの場合は約80～100°Cで、パラジウムの量を1gに対して約1～7L/分の流速で通過流速で

通過させると、出口ガス中の一酸化炭素の濃度が20ppm程度以下という非常に低い値になり、固体高分子形燃料電池用水素として使用することができる。

【0077】本発明触媒を用いてメタノール水蒸気改質反応により水素製造を行う温度としては、特に限定されず、例えば室温(25°C程度)~400°C程度、好ましくは80~250°C程度の温度が挙げられる。

【0078】本発明の触媒を使用する際のメタノールの濃度は、触媒の種類等に応じて適宜選択することができ、例えば、0.1~50容量%程度、好ましくは1~20容量%程度が例示できる。また、水蒸気濃度も特に限定されず、メタノールを完全に水素へ変換するための必要量(メタノールと同一モル濃度)以上存在すればよく、例えば、メタノールの1~5倍程度、好ましくは2~3倍程度のモル濃度が存在すればよい。

【0079】この反応において、メタノールを含むガスの流速は、メタノールの濃度等に応じて適宜選択することができ、例えば、触媒1g当たり50mL~10L/分程度、好ましくは50mL~1L/分程度が挙げられる。また、メタノールを含むガスを触媒存在下で反応させる際に、必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスをキャリアガスとして使用することもできる。

【0080】本発明の触媒を用いてメタノール水蒸気改質反応を行う際の圧力は、特に限定されず、常圧から50気圧程度といった高圧条件下にまで用いることができるが、常圧付近で行なうことが好ましい。

【0081】また、メタノール及び水蒸気の他のガス成分、例えば、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素等のガスが存在してもよい。特に一酸化炭素が共存する場合には、本発明触媒によりメタノールからの水素製造と同時に、一酸化炭素からの水素製造及び/又は一酸化炭素除去も行なうことができる。これにより、水素製造装置及び一酸化炭素除去装置の両者を使用しなくてもすみ、更に燃料電池用水素製造装置等に適したものとなる。

【0082】本発明において、反応させるガスを循環させることもでき、更に一酸化炭素濃度を減少させたり、水素濃度を上昇させたりすることができる。

【0083】本発明によれば、本発明の触媒又は触媒担持物を含む触媒反応部、及び燃料電池を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池に供給する機構を備えた燃料電池システムを提供することもできる。

【0084】また、燃料電池、本発明の触媒(好ましくは、項1又は2に記載の触媒)又は触媒担持物を含む触媒反応部、及び該燃料電池から該触媒反応部に一酸化炭素含有ガスを供給する一酸化炭素含有ガス供給部を含み、触媒反応部から一酸化炭素レベルの低減された水素含有ガスを燃料電池の供給する機構を備えた燃料電池システムを提供することもできる。

【0085】これらの燃料電池システムに用いられる各

種材料、該システムの構築方法等は限定されず、適宜選択することができる。

【0086】本発明の触媒は、任意形状の金属酸化物系、半導体系および金属系基板材の上に担持することができる、特に、半導体産業で一般的であるシリコン又は酸化シリコン(シリカ)上に本発明触媒を微細加工担持し、携帯型パソコン、携帯型端末、携帯電話等の小型電源用燃料電池への水素供給デバイスとして適した形態で使用することも出来る。

【0087】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明瞭にする。

【0088】実施例1

硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 0.140g(0.000606モル)、硝酸マンガン[Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 11.5g(0.040モル)、及び硝酸鉄[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O] 8.08g(0.020モル)を600mlの蒸留水に溶解させてA液を得た。一方、炭酸ナトリウム[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 8.98g(0.0847モル)を400mlの蒸留水に溶解させてB液を得た。

【0089】上記B液中にA液を滴下し、1時間搅拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素(2容量%)を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、粒径2~5nm程度の超微粒子状のパラジウムが固定化されたパラジウム固定化鉄マンガン酸化物(本発明触媒No.1)[Pd/FeMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、原子比Pd:Fe:Mn=1:33:66]を得た。また、上記と同様にして各種金属塩を用いて本発明触媒No.4~No.6を得た。

【0090】硝酸マンガン[Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 23.0g(0.080モル)及び硝酸コバルト[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 11.6g(0.040モル)を1,000mlの蒸留水に溶解させてC液を得た。一方、炭酸ナトリウム[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 15.3g(0.144モル)を700mlの蒸留水に溶解させてD液を得た。

【0091】上記D液中にC液を滴下し、1時間搅拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成することにより、コバルトマンガン酸化物[CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]を得た。

【0092】硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 0.0500g(0.000217モル)を100mlの蒸留水に溶解させてE液を得た。E液をナス型プラスコ容器に移し、その中に上述のコバルトマンガン酸化物[CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] 5gを加えた。このナス型プラスコをロータリーエバボレーター装置に取り付け、60°C、減圧下で乾燥し水分を取り除き混合物を得た。

【0093】この混合物を空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素(2容量%)を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、パラジウム固定化コバルトマンガン酸化物(本発明触媒No.2)[Pd/CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、原子比Pd:Co:Mn=1:33:66]を得た。

【0094】また、上記と同様にして各種金属塩を用いて本発明触媒No.7~9を得た。

【0095】硝酸マンガン [ $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 23.0g (0.080モル) および硝酸ニッケル [ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 11.6g (0.040モル) を1,000mlの蒸留水に溶解させてF液を得た。一方、炭酸ナトリウム [ $Na_2CO_3$ ] 15.3g (0.144モル) を700mlの蒸留水に溶解させてG液を得た。

【0096】上記G液中にF液を滴下し、1時間攪拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成することにより、ニッケルマンガン酸化物 [ $NiMn_2O_4$ ]を得た。

【0097】0.0487g (0.000217モル) の酢酸パラジウム [ $Pd(CH_3COO)_2$ ] を含む0.001モルのエタノール混合溶液 (水:エタノールの体積比=1:1) に水酸化カリウム [KOH] の0.1モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液に、上述のニッケルマンガン酸化物 [ $NiMn_2O_4$ ] 5gを加え、1時間熟成した。

【0098】得られた混合物を水洗、乾燥後、空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素 (2容量%) を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、パラジウム固定化ニッケルマンガン酸化物 (本発明触媒No.3) [ $Pd/NiMn_2O_4$ 、原子比Pd:Ni:Mn=1:33:66]を得た。

【0099】また、上記と同様にして各種金属塩 (硝酸マンガン、硝酸ニッケル及び酢酸パラジウム) を用いて本発明触媒No.10を得た。

【0100】硝酸パラジウム [ $Pd(NO_3)_2$ ] 0.140g (0.00606モル)、硝酸鉄 [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] 16.2g (0.040モル)、および硝酸マンガン [ $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 5.73g (0.020モル) を600mlの蒸留水に溶解させてH液を得た。一方、炭酸ナトリウム [ $Na_2CO_3$ ] 10.3g (0.0967モル) を400mlの蒸留水に溶解させてI液を得た。

【0101】上記I液中にH液を滴下し、1時間攪拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素 (2容量%) を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、粒径2~5nm程度の超微粒子状のパラジウムが固定化されたパラジウム固定化マンガン鉄酸化物 (本発明触媒No.11) [ $Pd/MnFe_2O_4$ 、原子比Pd:Mn:Fe=1:33:66]を得た。

【0102】また、上記と同様にして各種金属塩を用いて本発明触媒No.14~16を得た。

【0103】硝酸鉄 [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] 32.4g (0.080モル) および硝酸コバルト [ $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ] 11.6g (0.040モル) を1,000mlの蒸留水に溶解させてJ液を得た。一方、炭酸ナトリウム [ $Na_2CO_3$ ] 22.9g (0.216モル) を1,000mlの蒸留水に溶解させてK液を得た。

【0104】上記K液中にJ液を滴下し、1時間攪拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成することにより、コバルト鉄酸化物 [ $CoFe_2O_4$ ]を得た。

【0105】硝酸パラジウム [ $Pd(NO_3)_2$ ] 0.0496g (0.00215モル) を100mlの蒸留水に溶解させてK液を得た。K液をナス型フラスコ容器に移し、その中に上述のコバルト鉄酸化物 [ $CoFe_2O_4$ ] 5gを加えた。このナス型フラスコをロータリーエバポレーター装置に取り付け、60°C、減圧下で乾燥し水分を取り除き混合物を得た。この混合物を空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素 (2容量%) を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、パラジウム固定化コバルト鉄酸化物 (本発明触媒No.12) [ $Pd/CoFe_2O_4$ 、原子比Pd:Co:Fe=1:33:66]を得た。

【0106】また、上記と同様にして各種金属塩を用いて本発明触媒No.17~18を得た。

【0107】硝酸鉄 [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] 32.4g (0.080モル) および硝酸ニッケル [ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 11.6g (0.040モル) を1,000mlの蒸留水に溶解させてL液を得た。一方、炭酸ナトリウム [ $Na_2CO_3$ ] 20.4g (0.192モル) を900mlの蒸留水に溶解させてM液を得た。

【0108】上記M液中にL液を滴下し、1時間攪拌した後、得られた沈殿物を十分に水洗して乾燥し、空気中にて400°Cで5時間焼成することにより、ニッケル鉄酸化物 [ $NiFe_2O_4$ ]を得た。

【0109】0.0483g (0.000215モル) の酢酸パラジウム [ $Pd(CH_3COO)_2$ ] を含む0.001モルの水エタノール混合溶液 (水:エタノールの体積比=1:1) に水酸化カリウム [KOH] の0.1モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液に、上述のニッケル鉄酸化物5gを加え、1時間熟成した。得られた混合物を水洗、乾燥後、空気中にて400°Cで5時間焼成し、水素 (2容量%) を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、パラジウム固定化ニッケル鉄酸化物 (本発明触媒No.13) [ $Pd/NiFe_2O_4$ 、原子比Pd:Ni:Fe=1:33:66]を得た。

【0110】また、上記と同様にして各種金属塩 (硝酸鉄、硝酸コバルト及び酢酸パラジウム) を用いて本発明触媒No.19を得た。

【0111】統いて、上記各触媒 (No.1~19) を70~120メッシュにふるい分けしたもの0.15gを内径8mmのガラス管に充填し、50、80、120、150°Cの種々温度において、このガラス管中に一酸化炭素を1容量%、水蒸気2容量%含む窒素ガスを50ml/分の流量で流通させて水素濃度と一酸化炭素濃度を測定し、下記の式により、水素の生成率 (%)、一酸化炭素の除去率 (%)を算出した。

【0112】水素の生成率 (%) = {触媒層出口の水素濃度(%) / 触媒層入口の一酸化炭素濃度(%) } × 100  
一酸化炭素の除去率 (%) = [1 - {触媒層出口の一酸化炭素濃度(%) / 触媒層入口の一酸化炭素濃度(%) }] × 100。

【0113】結果を表1に示す。なお、表1には、比較のためにCu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比較品1) [Cu=38重量%、スード・ケミー(株)製]、Pt/CeO<sub>2</sub> (比較品2) [Pt=10重量%]、Pd/MnO<sub>2</sub> (比較品3) [Pd:Mn=1:99]、Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比較品4)

[Pd:Fe=1:99] を用いた場合の結果を併記した。

【0114】

【表1】

## 水性ガスシフト反応の結果

触媒	\ 温度	水素の生成率 (%)		[一酸化炭素の除去率 (%)]	
		50°C	80°C	120°C	150°C
No.1	Pd/FeMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Fe:Mn=1:33:66)	30.2 [30.3]	49.3 [49.4]	65.2 [65.8]	84.3 [85.5]
No.2	Pd/CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Co:Mn=1:33:66)	39.5 [39.7]	55.7 [56.4]	72.5 [74.2]	94.8 [96.5]
No.3	Pd/NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Ni:Mn=1:33:66)	45.3 [45.8]	60.3 [61.4]	82.2 [83.1]	95.6 [97.4]
No.4	Pd/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Cu:Mn=1:33:66)	55.4 [55.9]	71.6 [72.3]	98.9 [99.5]	99.5 [99.7]
No.5	Pd/ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Zn:Mn=1:33:66)	49.2 [50.3]	62.5 [64.2]	87.5 [88.3]	99.7 [99.7]
No.6	Pd/MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mg:Mn=1:33:66)	31.2 [31.8]	48.5 [49.8]	68.4 [69.3]	87.8 [88.9]
No.7	Pd/Zr-Mn-Oxide (Pd:Zr:Mn=1:33:66)	51.2 [52.5]	65.6 [66.2]	91.2 [92.5]	99.5 [99.7]
No.8	Pd/Ce-Mn-Oxide (Pd:Ce:Mn=1:33:66)	36.4 [36.9]	53.3 [55.7]	70.3 [72.5]	90.7 [92.8]
No.9	Pd/MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Co=1:33:66)	34.5 [34.3]	51.6 [52.8]	69.3 [71.7]	91.5 [93.8]
No.10	Pd/MnNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Ni=1:33:66)	29.8 [30.5]	50.4 [51.3]	67.2 [67.9]	93.2 [95.1]
No.11	Pd/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Fe=1:33:66)	26.3 [27.2]	43.4 [44.1]	65.3 [66.8]	83.4 [85.1]
No.12	Pd/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Co:Fe=1:33:66)	22.3 [22.6]	38.5 [39.2]	58.4 [59.4]	79.4 [80.5]
No.13	Pd/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Ni:Fe=1:33:66)	23.5 [24.1]	40.2 [41.2]	52.4 [54.5]	70.4 [71.5]
No.14	Pd/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Cu:Fe=1:33:66)	27.6 [27.9]	54.3 [55.6]	69.5 [70.8]	81.3 [83.7]
No.15	Pd/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Zn:Fe=1:33:66)	9.6 [9.8]	35.2 [37.8]	60.5 [62.9]	74.3 [76.7]
No.16	Pd/MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mg:Fe=1:33:66)	9.4 [9.8]	32.3 [33.8]	57.5 [59.2]	70.8 [73.9]
No.17	Pd/Zr-Fe-Oxide (Pd:Zr:Fe=1:33:66)	20.5 [21.1]	39.5 [40.2]	65.6 [66.3]	84.3 [86.1]
No.18	Pd/Ce-Fe-Oxide (Pd:Ce:Fe=1:33:66)	12.3 [12.6]	41.3 [43.8]	66.6 [68.7]	83.7 [86.5]
No.19	Pd/FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Fe:Co=1:33:66)	10.3 [10.6]	32.4 [33.5]	55.7 [56.3]	81.2 [83.2]
比較品1	Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cu=38重量%) ズード・ケミー(株)製	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]	12.1 [12.3]	18.1 [18.3]
比較品2	Pt/CeO <sub>2</sub> (Pt=10重量%)	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]	4.2 [4.3]	12.4 [14.2]
比較品3	Pd/MnO <sub>2</sub> (Pd:Mn=1:99)	10.2 [10.4]	32.4 [33.2]	58.4 [60.3]	72.3 [73.1]
比較品4	Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pd:Fe=1:99)	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]	2.3 [3.4]	7.2 [9.4]

【0115】以上の結果から、パラジウムを金属酸化物に固定化した触媒を用いることにより、一酸化炭素から水素を比較的の低温度で効率よく製造できることが明らかである。更に、一酸化炭素を効率よく除去できることも明らかである。

【0116】また、生成した二酸化炭素の濃度を赤外式二酸化炭素計で測定したところ、消費された一酸化炭素の量とほぼ一致した。このことにより、一酸化炭素は水と化学量論的に反応し、二酸化炭素に転化されたことが分かる。

【0117】統いて、上記各触媒 (No.1~19) を70~120メッシュにふるい分けしたもの0.15gを内径8mmのガラス管に充填し、80、120、150、180°Cの種々温度において、このガラス管中にメタノールを1容量%、水蒸気2容量%含む窒素ガスを50ml/分の流量で流通させて水素

濃度とメタノール濃度を測定し、下記の式により、水素の生成率(%)、メタノールの転化率(%)を算出した。

【0118】水素の生成率(%) = {触媒層出口の水素濃度(%) / {触媒層入口の一酸化炭素濃度(%) × 3}} × 100

メタノールの転化率(%) = {触媒層出口のメタノール濃度(%) / 触媒層入口のメタノール濃度(%)} × 100。

【0119】結果を表2に示す。なお、表2には、比較のためにCu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比較品1) [Cu=38重量%、ズード・ケミー(株)製]、Pt/CeO<sub>2</sub> (比較品2) [Pt=10重量%]、Pd/MnO<sub>2</sub> (比較品3) [Pd:Mn=1:99]、Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比較品4) [Pd:Fe=1:99] を用いた場合の結果を併記する。

【0120】

【表2】

メタノール改質反応の結果

触媒 \ 温度	水素の生成率 (%) [メタノールの転化率 (%)]			
	80°C	120°C	150°C	200°C
No.1 Pd/PtMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Fe:Mn=1:33:66)	12.6 [12.8]	30.4 [31.8]	36.2 [36.8]	74.5 [75.8]
No.2 Pd/CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Co:Mn=1:33:66)	11.3 [11.7]	27.5 [27.8]	47.4 [49.6]	82.8 [84.3]
No.3 Pd/NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Ni:Mn=1:33:66)	8.9 [10.1]	32.5 [33.4]	45.7 [46.3]	80.2 [81.3]
No.4 Pd/CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Cu:Mn=1:33:66)	23.4 [23.7]	36.3 [37.2]	55.3 [56.2]	90.3 [92.1]
No.5 Pd/ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Zn:Mn=1:33:66)	10.4 [10.8]	29.3 [30.2]	35.7 [36.4]	77.2 [77.8]
No.6 Pd/MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mg:Mn=1:33:66)	4.3 [4.7]	18.4 [18.8]	29.4 [30.6]	68.7 [70.7]
No.7 Pd/Zr-Mn-Oxide (Pd:Zr:Mn=1:33:66)	11.2 [11.7]	27.8 [28.2]	35.4 [36.8]	77.3 [78.3]
No.8 Pd/Ce-Mn-Oxide (Pd:Ce:Mn=1:33:66)	11.5 [11.9]	27.4 [27.7]	35.5 [35.8]	73.4 [75.8]
No.9 Pd/MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Co=1:33:66)	13.2 [13.7]	25.3 [25.8]	37.6 [38.7]	76.5 [77.8]
No.10 Pd/MnNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Ni=1:33:66)	13.2 [15.4]	22.4 [23.5]	35.7 [36.4]	78.3 [79.4]
No.11 Pd/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mn:Fe=1:33:66)	32.3 [33.1]	43.4 [44.2]	65.2 [66.4]	95.2 [96.2]
No.12 Pd/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Co:Fe=1:33:66)	35.3 [36.2]	47.5 [48.2]	66.2 [67.5]	96.2 [97.1]
No.13 Pd/NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Ni:Fe=1:33:66)	28.9 [29.3]	40.1 [41.2]	68.4 [69.8]	98.7 [99.1]
No.14 Pd/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Cu:Fe=1:33:66)	12.5 [12.7]	28.3 [28.6]	51.5 [53.7]	89.8 [90.4]
No.15 Pd/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Zn:Fe=1:33:66)	8.2 [8.7]	23.5 [23.8]	41.4 [42.6]	77.4 [79.6]
No.16 Pd/MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Mg:Fe=1:33:66)	12.3 [12.7]	20.2 [20.6]	39.6 [41.8]	74.4 [76.2]
No.17 Pd/Zr-Fe-Oxide (Pd:Zr:Fe=1:33:66)	35.6 [36.7]	48.4 [49.3]	62.3 [62.8]	96.3 [97.5]
No.18 Pd/Ce-Fe-Oxide (Pd:Ce:Fe=1:33:66)	20.4 [20.8]	34.4 [36.7]	52.2 [54.4]	87.3 [89.1]
No.19 Pd/FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Pd:Fe:Co=1:33:66)	22.3 [23.3]	35.2 [36.4]	56.3 [57.2]	90.5 [92.1]
比較品1 Cu-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cu=38重量%) ズード・ケミー(株)製	0.0 [0.0]	4.2 [5.3]	16.4 [17.1]	45.2 [45.8]
比較品2 Pt/CeO <sub>2</sub> (Pt=10重量%)	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]	12.3 [12.6]	21.3 [22.2]
比較品3 Pd/MnO <sub>2</sub> (Pd:Mn=1:99)	8.2 [8.5]	19.2 [20.4]	28.1 [29.3]	62.1 [62.4]
比較品4 Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Pd:Fe=1:99)	0.0 [0.0]	0.0 [0.0]	10.2 [10.5]	18.3 [19.2]

【0121】以上の結果から、パラジウムを金属酸化物に固定化した触媒を用いることにより、メタノールから水素を比較的の低温度で効率よく製造できることが明らかである。

【0122】また、生成した二酸化炭素の濃度を赤外式二酸化炭素計で測定したところ、消費されたメタノールの量とほぼ一致した。このことにより、メタノールは水と化学量論的に反応し、二酸化炭素に転化されたことが分かる。

### 【0123】実施例2

200m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する直径3mmのアーリミナビーズ（水澤化学（株）、GB-43）50gに、硝酸マンガン[Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] 3.63gと硝酸銅[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O] 1.53gを溶解した水溶液を含浸させ、400°Cで5時間焼成し、CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を担持したアルミナビーズを得た。硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 0.541gを300mlの蒸留水に溶解させてA液を得た。A液をナス型フランスコ容器に移し、その中に上述のC

Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担持アルミナビーズを加えた。このナス型フランスコをロータリーエバポレーター装置に取り付け、60°C、減圧下で乾燥し水分を取り除いた。得られた触媒を400°Cで5時間焼成し、水素(2容量%)を含む窒素ガスを流通させながら400°Cで2時間還元処理を行うことにより、パラジウム固定化銅マンガン酸化物担持アルミナビーズ触媒(Pd/CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/アルミナビーズ、パラジウムの含有量0.5重量%、CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の含有量3重量%)を得た。

【0124】上記触媒0.75gを内径12mmのガラス管に充填し、50、80、120、150°Cの種々温度において、このガラス管に一酸化炭素を1容量%、水蒸気2容量%含む窒素ガスを500ml/分の流量で流通させて水素濃度と一酸化炭素濃度を測定することにより、水素の生成率(%)、一酸化炭素の除去率(%)を求めた。結果を表3に示す。

### 【0125】

【表3】

## 水性ガスシフト反応の結果

温度(℃)	50	80	120	150
水素の生成率(%)	34.6	48.8	71.8	89.4
一酸化炭素の除去率(%)	35.4	49.7	73.6	91.7

【0126】以上の結果より、実用的な形態として、パラジウムを固定した金属酸化物をアルミナビーズに担持させた場合にも、一酸化炭素から水素を比較的低温度で効率よく製造できることが分かる。更に一酸化炭素を比較的低温度で効率よく除去出来ることが明らかである。

【0127】続いて、上記触媒0.75gを内径12mmのガラス管に充填し、80、120、150、200℃の種々温度において

て、このガラス管にメタノールを1容量%、水蒸気2容量%含む窒素ガスを500ml/分の流量で流通させて水素濃度とメタノール濃度を測定することにより、水素の生成率(%)、メタノールの転化率(%)を求めた。結果を表4に示す。

【0128】

【表4】

## メタノール改質反応の結果

温度(℃)	80	120	150	200
水素の生成率(%)	11.7	32.3	53.8	74.9
メタノールの転化率(%)	11.9	33.6	55.4	76.8

【0129】以上の結果より、実用的な形態として、パラジウムを固定化した金属酸化物をアルミナビーズに担持させた場合も、一酸化炭素および/またはメタノールを原料とする水素製造触媒および/または一酸化炭素除去触媒として実用上十分な活性を示すことが分かる。

【0130】実施例3

セル数400(400セル/平方インチ)のコーチェライト製ハニカム(5セル×5セル×長さ1cm)に、鉄ナフテネット(5%ナフテックス鉄、日本化学産業(株)製)とニッケルナフテネット(5%ナフテックスニッケル、日本化学産業(株)製)との混合溶液(原子比Ni/Fe=1/2になるように混合)をディップコートし、乾燥後、400℃で5時間焼成し、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を担持したコーチェライトハニカムを得た。

【0131】NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担持量(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担持の前後における重量変化により算出)は2重量%であった。硝酸パラジウム[Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]0.002モル水溶液100mlに水酸化カリウム[KOH]の0.5モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液の2mlにNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担持コーチェライトハニカムを1個

## 水性ガスシフト反応の結果

温度(℃)	50	80	120	150
水素の生成率(%)	13.6	28.2	41.5	53.6
一酸化炭素の除去率(%)	13.9	28.4	42.7	55.2

【0135】上記触媒1個を内径12mmのガラス管に充填し、80、120、150、200℃の種々温度において、このガラス管にメタノール1容量%と水蒸気2容量%を含む窒素ガス140ml/分の流量で流通(空間速度20,000/時間に相当)させ水素、一酸化炭素の濃度を測定することによ

り、メタノール改質反応に対する触媒性能を求める。

【0132】得られた触媒を水で洗浄後、400℃で5時間焼成し、水素(2容量%)を含む窒素ガスを流通させながら400℃で2時間還元処理を行うことにより、粒径2~4nm程度の微粒子状のパラジウムが固定化されたパラジウム固定化ニッケル鉄酸化物担持コーチェライトハニカム触媒(Pd/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/コーチェライトハニカム、パラジウムの含有量0.3重量%、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の含有量2重量%)を得た。

【0133】上記触媒1個を内径12mmのガラス管に充填し、50、80、120、150℃の種々温度において、このガラス管に一酸化炭素1容量%と水蒸気2容量%を含む窒素ガス140ml/分の流量で流通(空間速度20,000/時間に相当)させ水素、一酸化炭素の濃度を測定することにより、水性ガスシフト反応に対する触媒性能を求める。結果を表5に示す。

【0134】

【表5】

## メタノール改質反応の結果

温度(℃)	80	120	150	200
水素の生成率(%)	17.6	33.6	47.3	78.6
メタノールの減少率(%)	17.9	34.8	49.6	80.8

【0137】以上の結果より、実用的な形態として、パラジウムを固定化した金属酸化物をコーチェライト製ハニカムに担持した場合にも一酸化炭素および/またはメタノールを原料とする水素製造触媒および/または一酸

り、メタノール改質反応に対する触媒性能を求める。結果を表6に示す。

【0136】

【表6】

化炭素除去触媒として実用上十分な活性を示し、水素製造および/または一酸化炭素除去出来ることが分かる。

## 【0138】

【発明の効果】本発明の触媒によれば、従来よりも低温で一酸化炭素と水との反応（水性ガスシフト反応）により水素製造および/または一酸化炭素の除去を行うことが効率良く出来る。そして従来よりも低温度でメタノールと水の反応（メタノール水蒸気改質反応）により効

率良く水素製造を行いうことが出来る。このため、例えば、次のような応用が可能である。

- 1) 水素製造用触媒、方法、および製造装置
- 2) 一酸化炭素除去用触媒、方法、および除去装置
- 3) 燃料電池のための水素製造用触媒、方法、および装置
- 4) 燃料電池のための一酸化炭素除去用触媒、方法、および装置

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード（参考）
H 01 M 8/06		B 01 J 23/64	1 0 4 M

F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA02A  
 BA03A BA04A BA05A BA07A  
 BA13A BA17 BB04A BB04B  
 BB06A BB06B BC10A BC10B  
 BC31A BC31B BC35A BC35B  
 BC43A BC43B BC51A BC51B  
 BC62A BC62B BC66A BC66B  
 BC67A BC67B BC68A BC68B  
 BC72A BC72B CB07 CC25  
 CC26 DA06 FA01 FA02 FA03  
 FB08 FB30 ZA01A  
 4G140 EA02 EA03 EA05 EB34 EB36  
 EC01 EC02 EC03 EC04 EC08  
 5H027 AA02 BA01 BA16 BA17 BA19  
 KK31